

УТВЕРЖДАЮ

Исполняющий обязанности Директора Федерального  
государственного бюджетного

учреждения науки «Институт  
органической химии им. Н. Д. Зелинского»  
Российской академии наук

д.х.н., член-корр. РАН

Терентьев А.О.

«02» ноября 2023

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского» Российской Академии наук на диссертационную работу Тимошкиной Виктории Владимировны «Изучение реакций гидродесульфуризации и гидрогенолиза компонентов средних дистиллятов на модифицированных сульфидных CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. «Нефтехимия» в диссертационный совет 24.2.377.03 (Д 212.217.05) при Самарском государственном техническом университете.

**Актуальность исследования.** Развитие процесса гидроочистки в последние годы связано преимущественно с разработкой современных высокоактивных катализаторов. Наряду с ужесточением условий проведения процесса с целью получения более экологичных топлив существуют тенденции ухудшения качества сырья, что обусловлено с одной стороны ухудшением качества нефти, а с другой – планомерным увеличением глубины ее переработки. Данные изменения в составе сырья установок гидроочистки

требуют ещё больше активных катализаторов процесса, а также исследований влияние этих компонентов на результаты процесса. Изучение химизма процесса гидроочистки и катаитических аспектов его проведения может быть осуществлено только при комплексном рассмотрении катаитических систем.

Разработка современных высокоактивных катализаторов является критически важным направлением развития нефтепереработки в РФ, что подтверждается трендом, существующим несколько последних лет: крупные нефтеперерабатывающие компании активно занимаются разработкой катаитических систем и процессов гидроочистки нефтяных дистиллятов на их основе. Такая ситуация обусловлена как существенным ростом потребности в катализаторах, так и санкционным давлением, оказываемым иностранным производителями катализаторов.

Два перечисленных аспекта существования и развития процесса гидроочистки в РФ позволяют заключить, что исследования химии и катализаторов процесса гидроочистки, разработка новых высокоактивных образцов, обобщение сведений по процессу и формирование научных основ синтеза и эксплуатации катализаторов в процессе гидроочистки несомненно является важной задачей для нефтепереработчиков, что и обуславливает актуальность исследования, проведённого в диссертации Тимошкиной В.В.

**Общая характеристика работы.** Диссертация Тимошкиной Виктории Владимировны выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Общий объем диссертации - 113 страниц, библиографический список включает 153 наименования. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к оформлению диссертационных работ.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложена научная новизна и практическая значимость результатов, указана их аprobация. Сформулированы цели и задачи исследования.

В первой главе приведен обзор литературных данных, посвященный актуальным проблемам отечественной нефтеперерабатывающей промышленности, роли процесса гидроочистки в производстве современных моторных топлив, а также нанесенным сульфидным катализаторам гидроочистки и методам их совершенствования.

Во второй главе описаны методики, использованные для анализа сырья и катализаторов процесса, процедура синтеза предшественников активной фазы и катализаторов, сульфидирования катализаторов гидроочистки и испытаний каталитической активности.

В третьей главе рассматривается влияние модифицирования активной фазы ванадием на характеристики нанесённых сульфидных катализаторов, приготовленных с использованием смешанных гетерополикислот, и их каталитические свойства в реакциях гидрирования нафталина и гидрогенолиза дibenзотиофена, как типичных соединений дизельных нефтяных дистиллятов. Автором установлено, что использование новых прекурсоров активной фазы, содержащих ванадий, и введение модификатора в состав катализаторов способствует росту удельных констант скоростей целевых реакций. Добавка ванадия в состав образцов также приводит к снижению наблюдаемых энергий активации исследуемых реакций и изменению соотношения центров гидрирования и обессеривания на поверхности нанесенных образцов катализаторов.

В четвертой главе рассматривается влияние модифицирования катализаторов ниобием на характеристики и каталитические свойства нанесённых сульфидных катализаторов в реакциях, протекающих в гидроочистке модельных соединений. Показано, что модифицирование поверхности алюмооксидного носителя катализаторов оксидом ниobia способствует увеличению дисперсности активной фазы на основе  $\text{MoS}_2$ .

(CoMoS) и, как следствие, увеличению удельной катализитической активности. Изменение геометрических характеристик активной фазы обуславливает увеличение относительной скорости протекания реакции гидродесульфуризации дибензотиофена по маршруту прямого удаления атома серы. Автор установил оптимальное мольное соотношение модификатора к основному активному металлу в составе образцов катализаторов. Им обладали модифицированные образцы  $PNb_3Mo_9$  и  $CoPNb_1Mo_{11}$ , показавшие максимальное увеличение значений констант скоростей в исследуемых реакциях и максимальное снижение значения наблюдаемой энергии активации в реакции гидрогенолиза дибензотиофена.

В пятой главе автором предпринята попытка с помощью исследованных ранее приемов создать модифицированный ниобием катализатор гидроочистки прямогонной дизельной фракции в смеси с дистиллятами вторичного происхождения. При решении этой проблемы, наряду с последовательностью модификации состава образцов, была поставлена задача рассчитать условия проведения процесса, при которых возможно достижение уровня серы в гидрогенизатах, соответствующим требованиям технического регламента. По результатам исследований модифицированных ниобием катализаторов в процессе гидроочистки реального нефтяного сырья было установлено, что модифицированные образцы катализаторов показывают большую степень гидробессеривания смесевого сырья за счет увеличенной гидрирующей способности и являются более предпочтительными при переработке вторичных фракций.

Обсуждение результатов опирается на достоверно установленные факты, выводы соответствуют содержанию диссертации. Основные результаты изложены высокорейтинговых журналах и апробированы на всероссийских и международных конференциях. Диссертация является завершенной в рамках поставленных задач.

**Научная новизна** проведенного исследования значительна. Впервые проведены исследования реакции гидрогенолиза дибензотиофена и

гидрирования нафтилина в присутствии широкой линейки модифицированных ванадием и ниобием сульфидных катализаторов, с различным соотношением модификатора и активного металла. Установлена зависимость активности катализатора в перечисленных реакциях от типа и количества модификатора, используемого прекурсора. Для части рассмотренных систем показана зависимость морфологии и соединений элементов активной фазы на поверхности катализаторов от соотношений компонентов и количества модификатора. Также впервые исследован процесс гидроочистки прямогонной дизельной фракции в смеси с газолями вторичного происхождения (кат. крекинга и замедленного коксования) в присутствии нанесенных сульфидных катализаторов модифицированных различным количеством ниobia.

**Практическая значимость.** Получен массив данных кинетических особенностей гидрогенолиза серосодержащих соединений и гидрирования полициклических ароматических углеводородов в средних нефтяных дистиллятах на модифицированных ванадием и ниобием сульфидных катализаторах. Также исследован процесс гидроочистки прямогонного дизельного топлива в смеси с газолями каталитического крекинга и замедленного коксования в присутствии модифицированных ниобием катализаторах. Полученные данные могут быть использованы при разработке промышленной технологии производства катализаторов технологий процесса глубокой гидроочистки нефтяных фракций.

**Достоверность** результатов диссертации Тимошкиной Виктории Владимировны обеспечивается большим объемом экспериментальных данных, хорошо согласующихся с теоретическими предпосылками, воспроизводимостью полученных результатов для схожих объектов исследования, использованием современных методов экспериментальных исследований. По материалам работ опубликовано 5 статей (в журналах из перечня ВАК) и 12 тезисов и материалов докладов конференций. Полученные автором результаты могут быть использованы в организациях, занимающихся

разработкой и исследованием катализаторов процесса гидроочистки. Автореферат в полной мере отражает цели, задачи, основные положения диссертацию, полностью соответствует ей по содержанию и выводам.

**К замечаниям** по диссертационной работе можно отнести следующее:

1. В тексте диссертации встречается несогласованность обозначений.

Так, по уравнению 2.1 рассчитывали объем пропиточного раствора, а в расшифровке обозначений «V» обозначено как удельный объем пор. Также по тексту диссертации одинаково обозначены дисперсность активной фазы и максимальный диаметр пор («D»), что затрудняет восприятие информации.

2. На стр. 10 автореферата указано, что общее время жидкофазного сульфидирования катализаторов составляет 36 часов, в то время как отмечено, что процесс протекает в два этапа, первый из которых занимает 10 часов, а второй – 8.

3. В автореферате и диссертации присутствует ряд не совсем удачных терминов и фраз, таких как- «пики» на РФА, «на сегодняшний день экологические требования к нефтяным топливам находятся на минимальном историческом уровне», «распределение пор по радиусам» хотя используются диаметры, «диссертант лично выполнял синтез носителя», сокращение слова масс. % рекомендуется писать с удвоенной согласной.

4. На странице 9 автореферата в формуле для расчета ТOF не поясняется смысл «D» в знаменателе формулы.

5. ТПВ везде используется без добавления  $H_2$

6. В части литературного обзора не хватает заключения, подводящего его итог.

7. Почему в качестве среды в реакциях гидродесульфуризации ДТБ и гидрирования нафталина был выбран толуол, а не традиционный длинноцепочечный алифатический углеводород, например, гексадекан?

8. В работе в главе 3 обсуждается положительная роль ванадия в качестве добавки, однако в главе 5 образцы с ванадием не тестируются на реальном сырье.

9. В работе не уделено внимание вопросу дезактивации и регенерации синтезированных каталитических систем и, как следствие, оценке срока службы катализаторов.

Существенных замечаний, способных повлиять на общую положительную оценку диссертационной работы, не обнаружено.

По своему содержанию, решаемым задачам, используемым методам и подходам диссертация соответствует пункту 2 «Термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти. Разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов. Разработка катализаторов.» паспорта научной специальности 1.4.12. «Нефтехимия».

Диссертационная работа Тимошкиной В.В. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую обширный экспериментальный материал с применением современных физико-химических методов, в которой успешно решены поставленные перед соискателем задачи по исследованию гидрокаталитических превращений серосодержащих и ароматических углеводородов средних нефтяных дистиллятов в присутствии нанесённых модифицированных СоMo(Mo) сульфидов для создания катализаторов гидроочистки.

**Заключение.** Таким образом, диссертационная работа Тимошкиной Виктории Владимировны по своей актуальности, научной новизне, объему

выполненных исследований и практической значимости полученных результатов является завершенным научным исследованиям и соответствует требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением РФ от 24 сентября 2013г. №842, предъявляемым к диссертации на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор Тимошкина Виктория Владимировна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании/семинаре Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№14) и Лаборатории СВЧ-активации каталитических процессов (№57) ИОХ РАН (протокол № 99 от 30 октября 2023 года)

Отзыв подготовил:

Заведующий лабораторией №14 ИОХ РАН, доктор химических наук, профессор (специальность 02.00.15. Кинетика и катализ).

Кустов Леонид Модестович

 30.10.2023

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Веб-сайт: <https://zioc.ru/>

Телефон: +7 499 137-29-44

Адрес электронной почты: [secretary@ioc.ac.ru](mailto:secretary@ioc.ac.ru)

Подпись Л.Н.С.Д.Х.Н., проф. Кустова Л.М. заверяю  
Ученый секретарь ИОХ РАН,  
к.х.н.



 Коршевец И.К.